

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 6 月 3 日 (03.06.2004)

PCT

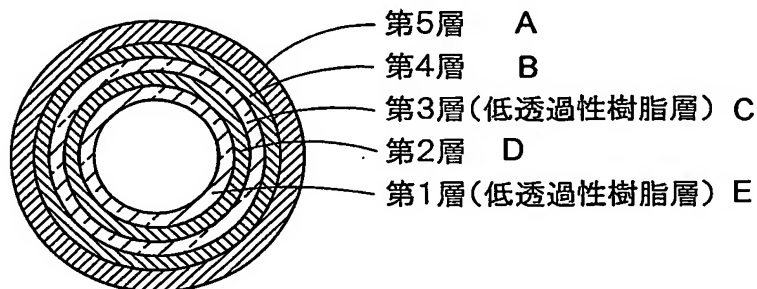
(10) 国際公開番号
WO 2004/046600 A1

- (51) 国際特許分類: F16L 11/04, 11/127 [JP/JP]; 〒306-0023 茨城県 古河市 本町四丁目 2 番 2 7 号 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014728
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 19 日 (19.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-338173
2002 年 11 月 21 日 (21.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三桜工業株式会社 (SANOI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 正臣 (SATO, Masatomi) [JP/JP]; 〒306-0041 茨城県 古河市 鴻巣 7 5 8 三桜工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 吉武 賢次, 外 (YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: MULTILAYER TUBE

(54) 発明の名称: 多層チューブ



- A ...FIFTH LAYER
B ...FOURTH LAYER
C ...THIRD LAYER (LOW-PERMEABILITY RESIN LAYER)
D ...SECOND LAYER
E ...FIRST LAYER (LOW-PERMEABILITY RESIN LAYER)

(57) Abstract: A multilayer tube having a remarkably low permeability, which cannot be attained by conventional multilayer tubes, is disclosed. The multilayer tube has a multilayer structure of plural resin layers which are made of thermoplastic resin materials. At least two of the resin layers are low-permeability resin layers, and respective low-permeability resin layers are composed of different low-permeability resin materials.

(57) 要約: 従来の多層チューブでは得られなかった格段の低透過性能を得ることができるようにした多層チューブを提供する。熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する多層チューブにおいて、複数の樹脂層のうち、少なくとも 2 層以上の低透過性樹脂層を

[続葉有]



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

多層チューブ

技 術 分 野

本発明は、自動車の燃料配管に用いられる多層チューブに係り、特に、燃料に対する低透過性能を格段に向上させ得る多層チューブに関する。

背 景 技 術

従来、自動車の燃料配管に用いられるチューブとしては、金属製のチューブの外周面をメッキ被膜や樹脂被膜で被覆したものが一般に用いられ、被膜材料や被膜層構造の改良により耐食性や耐薬品性などの性質を強化している。

近年、この種の燃料配管用のチューブとしては、上記の金属製のチューブの他に、樹脂チューブが用いられるようになってきている。樹脂チューブは、金属チューブと違って錆びることがなく、また、加工が容易、設計上の自由度が大きく、軽量であるなどの数々の利点がある。

樹脂チューブを燃料配管に用いる場合に一番の問題となる点は、ガソリンに対する低透過性能が低いということである。

従来技術に係る多層樹脂チューブの中には、低透過性能を向上させるため、ガソリンに接触する最内層を低透過性の樹脂から形成し、その外側に接着層を介して最外層にポリアミド樹脂などを用いた多層チューブがある。

しかしながら、近時、欧米では、環境問題との関係から、燃料配管について燃料透過性能に対する規制がますます強化されてきており、従来の多層チューブでは、低透過性能に限界があり、規制をクリアすべく、樹脂チューブの低透過性能の強化が急務になっている。

発 明 の 開 示

そこで、本発明の目的は、前記従来技術の有する問題点を解消し、従来の多層チューブでは得られなかった格段の低透過性能を得ることができるようにした多

層チューブを提供することにある。

前記の目的を達成するために、本発明は、熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する多層チューブにおいて、前記複数の樹脂層は、少なくとも2層以上の低透過性樹脂層を有し、その各々の低透過性樹脂層が異なる低透過性樹脂材料からなることを特徴とするものである。

また、本発明は、熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂被膜からなる多層構造を有する多層チューブにおいて、前記樹脂層は、少なくとも2層以上の低透過性樹脂層を有し、そのうち、一層を構成する熱可塑性樹脂がエチレンテトラフルオロエチレン (E T F E)、リキッドクリスタラインポリマー (L C P)、ポリフェニレンサルファイド (P P S)、エチレンビニルアルコール (E V O H)、ポリブチレンナフタレート (P B N) のいずれかであることを特徴としている。

さらに、本発明は、熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する多層チューブにおいて、

前記樹脂層のうち、2つの樹脂層が低透過性樹脂層からなり、これらの低透過性樹脂層が、

- a) エチレンテトラフルオロエチレン (E T F E) とからなる低透過性樹脂層と、エチレンビニルアルコール (E V O H) からなる低透過性樹脂層、
 - b) エチレンテトラフルオロエチレン (E T F E) からなる低透過性樹脂層と、ポリフェニレンサルファイド (P P S) とからなる低透過性樹脂層、
 - c) リキッドクリスタラインポリマー (L C P) からなる低透過性樹脂層とエチレンテトラフルオロエチレン (E T F E) からなる低透過性樹脂層、
 - d) ポリブチレンナフタレート (P B N) からなる低透過性樹脂層と、エチレンテトラフルオロエチレン (E T F E) からなる低透過性樹脂層、
 - e) ポリブチレンナフタレート (P B N) からなる低透過性樹脂層と、ポリフェニレンサルファイド (P P S) からなる低透過性樹脂層、
- のうち、a) 乃至 e) のいずれかに該当することを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の第1実施形態による多層チューブの横断面図である。

図2は、第1実施形態の他の構成例の多層チューブを示す横断面図である。

図3は、本発明の第2実施形態による多層チューブの横断面図である。

図4は、第2実施形態の他の構成例の多層チューブを示す横断面図である。

図5は、実施例に係る多層チューブの透過性試験の結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明による多層チューブの一実施形態について、添付の図面を参照しながら説明する。

第1実施形態

図1は、本発明の第1実施形態による多層チューブの横断面を示す。この第1実施形態に係る多層チューブは、5層の樹脂層からなるチューブである。燃料に直接触れる最内層の第1層と、第3層が低透過性の熱可塑性樹脂を材料とした低透過性樹脂層である。この第1層と第3層との間には接着層である第2層を介在させている。最外層である第5層は、低透過性の熱可塑性樹脂を特に材料とするものではなく、ポリアミドからなる樹脂層である。このような多層チューブは、共押出し成形法により成形される。

低透過性樹脂層の材料となる熱可塑性樹脂として好適なものには、エチレンテトラフロロエチレン（ETFE）、リキッドクリスタラインポリマー（LCP）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、エチレンビニルアルコール（EVOH）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などを挙げることができる。

第1層の材料と第3層の材料には異なる種類の低透過性樹脂が用いられる。例えば、第1層の材料に、レギュラーガソリンに対して低透過性の大きなエチレンテトラフロロエチレン（ETFE）を用いるとすれば、第3層の材料には、アルコール混合ガソリンに対して低透過性の大きなエチレンビニルアルコール（EVOH）というように、低透過特性の異なる材料が組み合わせられる。

また、材料にリキッドクリスタラインポリマー（LCP）を主体に用いる場合、LCPの粉碎粉をPA11、PA12、ETFE、PPS、PBN、EVOH、その他の熱可塑性樹脂に混合した樹脂を材料とすることにより、共押出をするとき

の樹脂の温度管理が容易になる。すなわち、LCP単独では、他の樹脂に比べて融点が著しく高いため、共押出の際の温度管理が困難になるが、LCPの粉碎粉と混合することにより、かかる欠点を解消できる。

この低透過性樹脂の混合物については、LCPに限らず、LCP、ETFE、PPS、PBN、EVOHのうち、いずれかの樹脂を粉碎したものをそれ以外の任意の熱可塑性樹脂に混合した樹脂を用いることができる。

次に、図2は、5層の樹脂層からなるチューブの構成例を示す横断面である。この多層チューブでは、最内層の第1層と最外層の第5層が異なる種類の低透過性熱可塑性樹脂からなる層で、第3層が低透過性のない樹脂層、第2層、第4層が接着層から構成されている。

このように最内層の第1層を低透過性樹脂層として構成した場合、他方の低透過性樹脂層は、第3層でも、第5層のいずれであってもよい。

第1層には、材料の低透過性熱可塑性樹脂にカーボン等の導電性フィラーを混入した物を用いることで、低透過性でかつ導電性を付与するようにしてもよい。そうすることにより、燃料と第1層との間の摩擦により生じる静電気を外部に逃がすことができる。

第1層を導電性とした場合、低透過性樹脂層である第5層には導電性は付与しない。第1層は、導電性を付与したことにより、低透過性能が低下するが、第5層で低透過性能を十分にカバーすることができ、チューブ全体としての低透過性能には、導電性の影響を最小限にすることができる。

第2実施形態

次に、図3は、本発明の第2の実施形態による多層チューブの横断面を示す。この第2実施形態に係る多層チューブは、6層の樹脂層からなるチューブである。

最内層の第1層は、非低透過性の熱可塑性樹脂、例えば、ポリアミドにカーボン等のフィラーを混合して導電性を付与した樹脂層である。第2層と第4層が低透過性の熱可塑性樹脂を材料とした低透過層である。第3層と第5層が接着層である。最外層である第6層は、低透過性の熱可塑性樹脂を特に材料とするものではなく、ポリアミドからなる樹脂層である。このような6層からなるチューブは

、共押出し成形法により成形される。第2層の材料と第4層の材料には異なる種類の低透過性樹脂が用いられる点は、第1実施形態と同様である。

低透過樹脂層の材料となる熱可塑性樹脂として好適なものには、エチレンテトラフロロエチレン (ETFE)、リキッドクリスタラインポリマー (LCP)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などを挙げるができる。

また、各低透過樹脂層の樹脂としては、上記の熱可塑性樹脂を単独に用いる他、何れかの樹脂の粉碎粉をそれ以外の任意の熱可塑性樹脂に混合したものを材料としてもよい。

以上のように構成される多層チューブによれば、第1層で静電気を逃がすために導電性を確保し、第2層、第4層で二重に低透過性樹脂層を設けることができ、しかも、それぞれ異なる低透過特性を持つようにすることができる。

次に、図4は、6層の樹脂層からなる多層チューブの構成例を示す横断面である。この多層チューブでは、最内層の第1層が低透過性熱可塑性樹脂にカーボン等のフィラーを混入した材料からなる層である。その他の層は図3の多層チューブと同様である。この多層チューブによれば、導電性とともにより低透過性能を向上させることができる。

実施例

次に、図3の第2実施形態について、第2層と第4層の低透過性樹脂層の材料に図5に示す材料の組合せを用いた実施例について説明する。

各実施例において、チューブの内径は6.0mm、第1層（ポリアミド）の肉厚が0.2mm、第2層の肉厚が0.1mm、第3層（接着層）の肉厚が0.1mm、第4層の肉厚が0.2mm、第5層（接着層）の肉厚が0.1mm、第6層（ポリアミド）の肉厚が0.3mmである。

透過性試験の媒体として、レギュラーガソリンと、アルコール混入ガソリンを用い、CARB DBLで規定されている燃料透過性試験を行った。◎、○、△は、低透過性能の評価を示す。

◎は、レギュラーガソリン、アルコール混入ガソリンの両者に対して低透過性能に優れていたことを示す。

○は、レギュラーガソリンに対して、低透過性能に優れていたことを示す。

△は、アルコール混入ガソリンに対して、低透過性能に優れていたことを示す

。

全体としての傾向は、低透過性樹脂層のうち、一層をLCPとするチューブは、媒体を選ばず低透過性能の向上を図ることができる。また、一層をEVOHとするチューブは、アルコール混入ガソリンに対して低透過性能の向上がみられる

。

二層のうち一層（好ましくは第1層）をETFEとすることで、本来、レギュラーガソリンに対する低透過性能の向上に実績があり、アルコールに対して弱かったETFEの性質を、他の層をPPS、PBN、LCPのいずれかを用いることで補完して、燃料の種類を選ばない低透過性能とすることができることがわかる。

また、アルコール混入ガソリンに対して弱くレギュラーガソリンに対して強いEVOHと他の樹脂PPS、LCPのいずれかを組み合わせることで、燃料の種類を選ばない低透過性能とすることができることがわかる。

なお、これらの樹脂の組合せの中で、最もよい低透過性能を発揮したのは、PPSとLCPの組合せであった。

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、従来の多層チューブでは得られなかった抜群の低透過性能を得ることができ、また、低透過性樹脂の組合せにより、特定の燃料に対する低透過性能を向上させたり、特定の燃料に対して低透過性能の弱い樹脂の透過性能を補完したり、あるいは、低透過性ととともに伝導性を付与したりというように、多面的な低透過性能の強化を実現することができる。

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する多層チューブにおいて、

前記複数の樹脂層は、少なくとも2層以上の低透過性樹脂層を有し、その各々の低透過性樹脂層が異なる低透過性樹脂材料からなることを特徴とする多層チューブ。

2. 前記低透過性樹脂層は、それぞれエチレンテトラフロロエチレン (ETFE)、リキッドクリスタラインポリマー (LCP)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、エチレンビニルアルコール (EVOH)、ポリブチレンナフタレート (PBN) から選択した低透過性樹脂材料からなることを特徴とする請求項1に記載の多層チューブ。

3. エチレンテトラフロロエチレン (ETFE)、リキッドクリスタラインポリマー (LCP)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、エチレンビニルアルコール (EVOH)、ポリブチレンナフタレート (PBN) のうち、何れかの樹脂を粉砕し、混合物としてそれ以外の任意の熱可塑性樹脂に混ぜ合わせた樹脂からなる低透過性樹脂層を有する

ことを特徴とする請求項1に記載の多層チューブ。

4. 熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する多層チューブにおいて、

前記樹脂層は、少なくとも2層以上の低透過性樹脂層を有し、そのうち、一層を構成する熱可塑性樹脂がエチレンテトラフロロエチレン (ETFE)、リキッドクリスタラインポリマー (LCP)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、エチレンビニルアルコール (EVOH)、ポリブチレンナフタレート (PBN) のいずれかである

ことを特徴とする多層チューブ。

5. 前記樹脂層のうち最内層が、エチレンテトラフロロエチレン (ETFE) からなる低透過性樹脂層である

ことを特徴とする請求項4に記載の多層チューブ。

6. 熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する多層

チューブにおいて、

前記樹脂層のうち、2つの樹脂層が低透過性樹脂層からなり、これらの低透過性樹脂層が次のa)乃至e)

a) エチレンテトラフロエチレン (E T F E) とからなる低透過性樹脂層と、エチレンビニルアルコール (E V O H) からなる低透過性樹脂層、

b) エチレンテトラフロエチレン (E T F E) からなる低透過性樹脂層と、ポリフェニレンサルファイド (P P S) とからなる低透過性樹脂層、

c) リキッドクリスタラインポリマー (L C P) からなる低透過性樹脂層とエチレンテトラフロエチレン (E T F E) からなる低透過性樹脂層、

d) ポリブチレンナフタレート (P B N) からなる低透過性樹脂層と、エチレンテトラフロエチレン (E T F E) からなる低透過性樹脂層、

e) ポリブチレンナフタレート (P B N) からなる低透過性樹脂層と、ポリフェニレンサルファイド (P P S) からなる低透過性樹脂層

のいずれかに該当する

ことを特徴とする多層樹脂チューブ。

7. 前記低透過性樹脂層のうち、一層は導電性材料を含有し、最内層の樹脂層を構成する

ことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかの項に記載の多層チューブ。

1 / 2

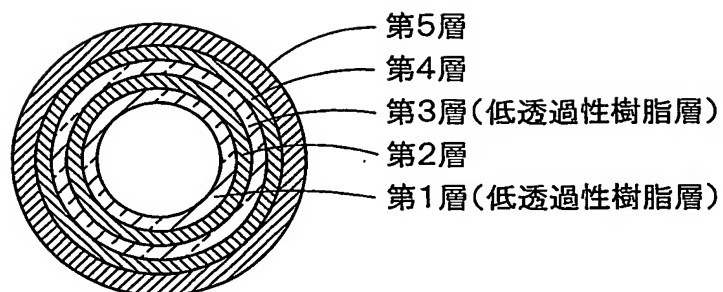


FIG. 1

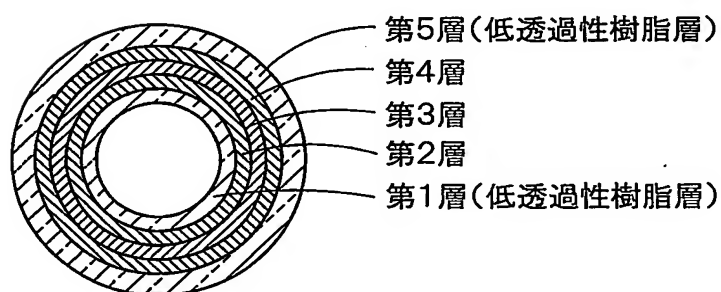


FIG. 2

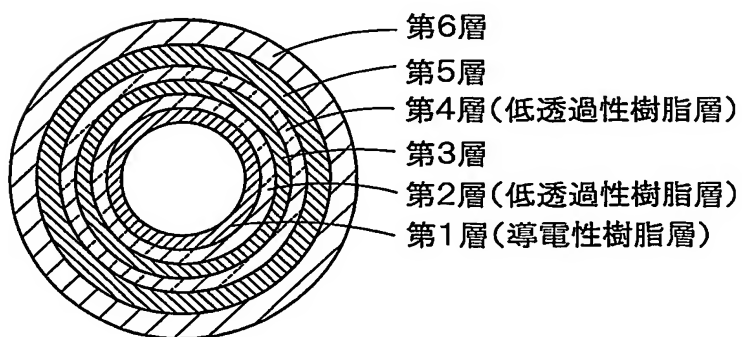


FIG. 3

2 / 2

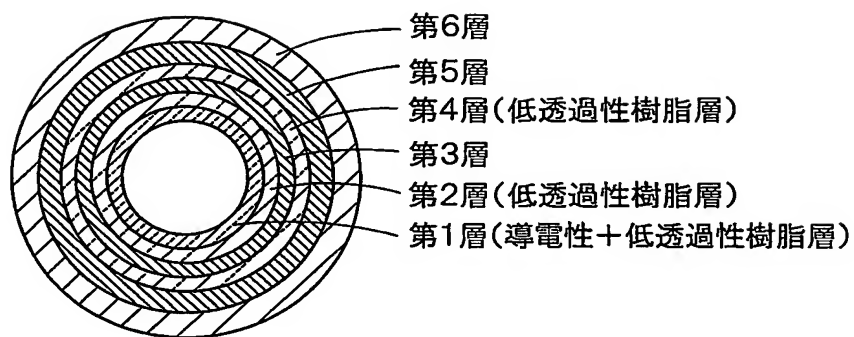


FIG. 4

2層目 \ 1層目	ETFE	PPS	EvOH	PBN	LCP	PVDF
ETFE		⊙	△	⊙	⊙	△
PPS	⊙		⊙	⊙	⊙	○
EvOH	△	⊙		△	⊙	△
PBN	⊙	⊙	△		⊙	○
LCP	⊙	⊙	⊙	⊙		⊙
PVDF	△	○	△	○	⊙	

FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ F16L11/04, F16L11/127

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ F16L11/00-11/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-267054 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Par. Nos. [0019] to [0021], [0036] to [0048] (Family: none)	1, 2, 4 5-7 3
Y	EP 1223030 A (ITO Shinji), 17 July, 2002 (17.07.02), Full text & JP 2002-276862 A	5-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 February, 2004 (18.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F16L11/04
F16L11/127

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F16L11/00-11/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002-267054 A (日産自動車株式会社) 2002. 09. 18 段落【0019】-段落【0021】、段落【0036】-段落【0048】 (ファミリーなし)	1, 2, 4 5-7 3
Y	EP 1223030 A (ITO Shinji) 2002. 07. 17 全文 & JP 2002-276862 A	5-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷口 耕之助

3M

9340

電話番号 03-3581-1101 内線 6326